

Ich beeile mich, zu erklären, dass ich hiermit natürlich völlig einverstanden bin, und ersuche deshalb, nach Riban's Vorschlage<sup>1)</sup> in meiner Abhandlung stets  $\alpha j$  in  $[\alpha] D$  umzuändern.

Bei der Verbreitung der Apparate für Natriumlicht (Wild sowie Cornu-Djelet) werden die Beobachtungen an drehenden Substanzen jetzt wohl im Gegensatz zu früher meist im Natriumlicht ausgeführt, und deshalb die meisten neuerlich bestimmten specifischen Drehungen als  $[\alpha] D$  angesprochen werden können, und sind auch in der That zum Theil auf diese Weise bezeichnet.

Beim Arbeiten mit dem Soleil-Dubosq-, sowie dem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Polarimeter erhält man bekanntlich durch Multiplication der abgelesenen Skalentheile mit resp. 0.217 und 0.346<sup>2)</sup> die Winkeldrehung der Polarisationsebene im Natriumlicht.

#### 170. R. Nietzki: Ueber Anilinschwarz.

(Eingegangen am 24. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seit längerer Zeit mit Untersuchungen über die chemische Natur des Anilinschwarz beschäftigt, sehe ich mich durch verschiedene Arbeiten, welche von anderer Seite auf diesem Gebiete unternommen sind, veranlasst meine bis dahin erhaltenen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen.

Meine Untersuchungen haben sich bis jetzt nur auf den Körper erstreckt, welcher sich aus Anilinsalzen durch Einwirkung von Kaliumchlorat, bei Anwesenheit von Kupfersalzen bildet.

Das als Material dienende Anilin war aus chemisch reinem, krystallisirtem Benzol dargestellt, siedete constant bei 182° C. und gab mit Quecksilberchlorid keine Fuchsinreaction mehr.

Eine von A. Müller in Zürich<sup>3)</sup> veröffentlichte Vorschrift gab gute Resultate. 20 Grm. Kaliumchlorat, 30 Grm. Kupfersulfat, 16 Grm. Chlorammonium und 40 Grm. Anilinchlorhydrat wurden in 500 Cubikctm. Wasser gelöst, und auf ca. 60° C. erwärmt. Unter Aufblähen und Ausstossen von nach Chlorpikrin riechenden Dämpfen verwandelt sich die Flüssigkeit in einem schwarzgrünlichen Brei. Diese Dämpfe traten übrigens nicht, oder doch nur spurenweise auf, als ich ein durch Umkrystallisiren gereinigtes Anilinsalz anwandte, und ich vermute, dass sie einer Spur Nitrobenzol ihr Dasein verdanken. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigte den Process übrigens bedeutend.

<sup>1)</sup> Bulletin de la Soc. chim. (2) 22, 492.

<sup>2)</sup> Landolt, Fresen. Zeitschr. 7, 1 giebt 0.217189 und 0.346015.

<sup>3)</sup> Dingl. Journal 101, p. 363.

Der ausgeschiedene feste Körper wurde wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann getrocknet, zerrieben und nach einander mit verschiedenen Lösungsmitteln: Benzol, Aether, Petroleumäther und Alkohol behandelt. Später begnügte ich mich damit, ihn mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt auszukochen, welcher reichhaltige Mengen einer braunen Substanz auszog.

Es restirte ein dunkelgrünes, glanzloses Pulver.

Nach Hrn. Reineck<sup>1)</sup> ist dasselbe das Chlorhydrat einer Base, für welche er den Namen „Nigranilin“ vorschlägt.

Alkalien verwandelten die grünliche Farbe in ein sehr dunkles Violett. Die so erhaltene Base stellte nach dem Trocknen ein dunkel kupferglänzendes Pulver dar.

Für sich oder mit Natronkalk trocken erhitzt gab sie ein basisches Destillat, in welchem sich reichlich Anilin nachweisen liess.

Wie Coquillion<sup>2)</sup> zuerst fand, und R. Meyer<sup>3)</sup> bestätigt, löst sich das Anilinschwarz mit violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser in Gestalt des Sulfats wieder abgeschieden. Ersterer hatte dasselbe aus Anilinsalzen durch Elektrolyse, Letzterer durch Einwirkung von Kaliumpermanganat erhalten. Auch die vorliegende Substanz zeigt diese Eigenschaft. Mit Schwefelsäure übergossen löste sie sich unter reichlicher Entwicklung von Salzsäuregas, ein Beweis, dass ein Chlorhydrat vorlag. Die entstandene, schön violette Flüssigkeit liess auf Wasserezusatz das Sulfat in Gestalt von grünen Flocken fallen.

Ich versuchte den Körper auf diese Weise zu reinigen, stiess hier jedoch auf technische Schwierigkeiten, welche mich veranlassten, diesen Weg zu verlassen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure liess sich durch ein Asbestfilter nur äusserst schwer filtriren und dass erhaltene Produkt hinterliess beim Verbrennen noch immer einen bedeutenden Aschegehalt.

Ich sah mich daher nach einem andern Lösungsmittel um, und fand dieses im Anilin. Anilin nahm schon in der Kälte das Chlorhydrat mit schmutzig grüner Farbe auf, noch leichter die aus diesem dargestellte Base.

Die von Letzterer erhaltene Lösung besass eine schön indigblaue Farbe, durch eine Spur Säure wurde dieselbe jedoch in das vorerwähnte schmutzige Grün verwandelt, ein Beweis, dass die entstandenen Salze durch einen Anilinüberschuss nicht zersetzt werden.

Durch Uebersättigen des Anilins mit Salzsäure wurde die grösste Menge des Körpers wieder niedergeschlagen, doch blieb ein nicht

<sup>1)</sup> Dingl. Journal 203, p. 485.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 81, 408.

<sup>3)</sup> Diese Ber. IX, Heft 3.

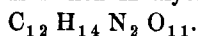
unbedeutender Antheil in der concentrirten Anilinsalzlösung gelöst, und ertheilte derselben eine braungüne Färbung. Um eine mögliche Einwirkung des Anilins zu vermeiden, wurde bei der Temperatur des Wasserbades gearbeitet. Die erhaltene Ausbeute war gleich wohl eine sehr geringe, und betrug bei Anwendung von 1 Kilo Anilin kaum mehr als 1 Gramm.

Das so erhaltene Chlorhydrat wurde getrocknet und nochmals mit Alkohol und schliesslich mit verdünnter Salzsäure ausgekocht.

Durch einige Chlorbestimmungen, die ich in den bei verschiedenen Operationen erhaltenen Substanzen vornahm, überzeugte ich mich von der constanten Zusammensetzung derselben, und schritt deshalb zur vollständigen Analyse des Körpers.

Die einzigen Versuche, das Anilinschwarz zu analysiren, sind bis jetzt von H. Reineck<sup>1)</sup> und von A. Müller<sup>2)</sup> gemacht worden. Ersterer beschränkt sich auf eine Chlorbestimmung in dem Chlorhydrat und findet darin 8, 9 pCt. HCl.

Letzterer berechnet aus seinen Analysen die Formel



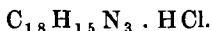
Da derselbe das Rohprodukt analysirt, und eines Chlorgehaltes gar nicht erwähnt, so ist anzunehmen, dass er denselben als Sauerstoff in Rechnung gezogen hat. Obige Formel lässt ferner vermuthen, dass die Substanz stark aschehaltig gewesen sei, denn aus meinen Analysen glaube ich schliessen zu können, dass das Anilinschwarz als solches nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff besteht. Das bei 100° C. getrocknete Chlorhydrat ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	68.29	68.95	69.15	—	—	—	—
H	4.90	5.10	5.26	—	—	—	—
N	—	—	—	13.65	—	—	—
Cl	—	—	—	—	11.64	11.84	11.88

Die beiden CH-Bestimmungen I. und II., sowie die drei Cl-Bestimmungen repräsentiren jede eine besondere Darstellung.

Die CH-Bestimmung III. und die N-Bestimmung IV. rühren von einer Substanz her.

Das relative Verhältniss zwischen N und Cl lässt hier unzweideutig erkennen, dass der Körper das einsäurige Salz eines Triamins ist, und wenn man in Betracht zieht, dass der Körper aus reinem Anilin entstanden ist, also nothwendig die Kohlenstoffatome in der Sechszahl enthalten muss, so gelangt man zu der Formel:



Diese Formel verlangt: 69.79 C, 5.17 H, 13.57 N und 11.47 Cl.

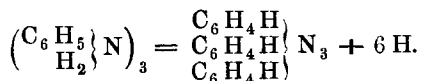
<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 203, p. 485.

<sup>2)</sup> Dingl. Journ. 101, p. 363.

Ich muss hier bemerken, dass die für die Analyse III., welche dieser Formel am nächsten kommt, verwandte Substanz, mit besonderer Sorgfalt durch längeres Auskochen mit Alkohol gereinigt, während I. und II. nach dem Fälln aus Anilin nur mit verdünnter Salzsäure ausgekocht wurden, und dass ferner die Verbrennung selbst im Sauerstoffstrom beendet wurde, da nach den gemachten Erfahrungen die Substanz mit Bleichromat nur äusserst schwer verbrannte.

Obige Formel entspricht der Zusammensetzung des von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger<sup>1)</sup> dargestellten Azodiphenylblau's und des Violanilins von Girard, de Laire und Chapotaut<sup>2)</sup>, wenn diese Körper nicht identisch sind.

Nimmt man an, dass das Anilinschwarz eine, diesen Körpern isomere Verbindung sei, so ist seine Bildung sehr einfach erklärt. Es treten drei Anilinmoleküle unter Austritt von 6 Wasserstoffatomen zusammen nach dem Schema:



Auf dieselbe Weise erklären die HH. Girard, de Laire und Chapotaut die Bildung des Violanilins, bringen jedoch für die Zusammensetzung des Körpers selbst keine analytischen Belege bei. Was nun die zahlreichen Entstehungsweisen des Anilinschwarz betrifft, so beruhen dieselben doch schliesslich alle auf einem Oxydationsprocess. In welcher Weise die Metallsalze und speciell die Kupfersalze hier wirken, und warum eine geringe Spur der letzteren zur Bildung einer bedeutenden Menge des Körpers hinreicht, ist zwar immer noch nicht völlig aufgeklärt, doch glaube ich, dass Rosentstiehl's Ansicht, welcher dieses der leichten Zersetzbarkeit des Kupferchlorats zuschreibt, die richtige ist. Wir finden übrigens einen ähnlichen Fall in der Bildung des Methylvioletts aus Dimethylanilin.

Ob nun dem Anilinschwarz wirklich die obige Constitutionsformel zukommt, darüber müssen fernere Versuche entscheiden. Nach derselben müsste es noch 3 vertretbare Wasserstoffatome enthalten. Versuche dasselbe zu äthyliren oder zu methyliren sind bis jetzt fehlgeschlagen. Kocht man die freie Base jedoch längere Zeit mit Anilin, so erfährt sie eine bemerkenswerthe Umwandlung. Aus der durch verdünnte Salzsäure vom überschüssigen Anilin befreiten Masse, zieht jetzt Alkohol eine prächtig blauviolette Substanz aus, welche das Chlorhydrat einer neuen Base ist.

Letztere wird aus dieser Lösung durch wässriges Ammoniak in Form eines braunvioletten Niederschlags abgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 472.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 63, p. 964.

Die Base löst sich in Alkohol mit purpurvioletter, in Aether mit braunrother Farbe. Das Chlorhydrat, sowie das Jodhydrat schieden sich aus verdünnten alkoholischen Lösungen krystallinisch ab. Beide sind nicht in Aether, wenig in Wasser, dagegen leicht in Alkohol löslich, die Lösung besitzt eine fast rein blaue Farbe. Durch Zink und Salzsäure wird sie entfärbt, jedoch kehrt die Farbe durch Berührung mit der Luft allmählig wieder.

Es liegt nahe, die gebildete Base für ein triphenylirtes Anilinschwarz anzusehen, eine Analyse, welche ich bis jetzt von dem durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Chlorhydrat gemacht habe, entspricht jedoch dieser Annahme nicht. Ich bin gegenwärtig mit Darstellung einer grösseren Menge dieses Körpers beschäftigt und hoffe mit der Zeit über dessen Zusammensetzung ins Klare zu kommen.

Ausserdem ist es mir gelungen, aus dem Anilinschwarz eine Sulfosäure darzustellen.

Löst man dasselbe nämlich in rauchender Schwefelsäure und erhitzt die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich auf Wasserzusatz ein Niederschlag ab, den man auf den ersten Blick für unverändertes Anilinschwarz halten möchte. Entfernt man daraus jedoch die überschüssige Schwefelsäure durch Waschen, so löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe in Wasser. Alkalien lösen ihn leicht zu einer, der Gallustinte ähnlichen Flüssigkeit, aus welcher ihn Säuren in Form von schwarzgrünen Flocken wieder abscheiden. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, von dieser Sulfosäure krystallinische Salze zu erhalten. Das Natriumsalz trocknet gummiartig ein, das Barium- und Silbersalz sind amorphe, schwarze Niederschläge. Ausserdem scheint das Anilinschwarz ein Nitroprodukt zu bilden. Versetzt man die schwefelsaure Lösung mit concentrirter Salpetersäure, so geht die violette Farbe der Flüssigkeit ohne Gasentwicklung in eine gelbbraune über. Wasser fällt jetzt daraus einen hellbraunen Körper, welcher sich in Alkohol und ausserdem in wässrigen Alkalien mit dunkelgelber Farbe löst und aus letzterer Lösung durch Säuren wieder gefällt wird.

Ich gedenke meine Arbeiten über Anilinschwarz fortzusetzen. Vor Allem will ich versuchen, zur Feststellung seiner Zusammensetzung mehr analytisches Material beizubringen und dabei auch die nach anderen Methoden erhaltenen Produkte in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---